

銅濃度の異なる金銀パラジウム合金の 硬さと耐食性

川 島 功 林 幹 太 石 田 喜 紀

岡 田 英 俊 阿 部 匡 聡

Effect of Cu Content on Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Ag-Pd-Cu-Au Cast Alloys

Isao KAWASHIMA, Mikita HAYASHI, Yoshinori ISHIDA

Hidetoshi OKADA and Masatoshi ABE

The objective of this research was to investigate the effects of Cu content on corrosion resistance and mechanical properties of Ag-Pd-Cu-Au cast alloys. Alloys with 10% Cu and those with 20% Cu were used. They were analyzed with light microscopy, micro Vickers hardness test, potentiodynamic anodic polarization and X-ray diffraction.

The metal structure of the alloys was not significantly different from each other. However, the diffraction peaks of both Ag-rich and Cu-rich solid solutions shifted and broadened after the heat treatment.

The heat treatment also made the 20% Cu alloy significantly harder and its potentiodynamic polarization curve was shifted higher. These phenomena may be explained by the solid solution and precipitation of the alloy components.

Key words : Ag-Pd-Cu-Au alloy, XRD, Anodic polarization curve

緒 言

金銀パラジウム合金は顕著な熱処理硬化性を有し、規則化硬化をもたらす粒内反応と耐食性を低下させる粒界反応（ノジュール反応）の両方が生じる¹⁻¹⁰⁾。粒内反応は硬化に寄与する AuCu I 型 PdCu 規則相の出現であり、これは相境界が不明瞭な連続析出である。不規則固溶体 α 相中に、結晶構造の整合性を保持しつつ、結晶構造が異なる AuCu I 型 PdCu 規則相が出現することにより歪が生じ、これにより本系合金を強化することができる^{2,3)}。

一方、粒界反応は CsCl 型 PdCu 規則相（以下 β 相と表記）と Ag-rich α_2 相（以下 α_2 と表記）のラメラ構造のノジュールが¹⁾、相分離の際に結晶粒界から結晶粒内へ向けて成長するものである²⁾。本系合金の腐食の主な原因は、このノジュール内で生じる β 相と α_2 相間での局部電池の形成である。この場合の局部電池は β 相に対してイオン化傾向が卑な α_2 相が溶出することが知られている^{2,11)}。

しかしながら、現実には時効硬化処理が施されずに使用されることが多い。このために鑄造のままの金属組織で硬さや耐食性を向上させるには、まず鑄造時の金属組織、硬さおよび耐食性を詳細

受付：平成27年3月26日，受理：平成27年3月30日
奥羽大学歯学部生体材料科学講座

Department of Biomaterials Science, Ohu University
School of Dentistry

に知る必要がある。本系合金で多くの平衡状態のデータが求められており、これらを手掛かりに、銅濃度の異なる2種類金銀パラジウム合金の casting 時と熱処理を施した状態について詳細に検討した。

材料および方法

1. 合金試料

合金試料は、表1に示すように、Pdを20%、Auを12%と固定してCuを10%と20%とする2種類である。

2. 鑄造

試料の形状を厚さ1.3mm、直径9mmとして、ワックスアップを行った。埋没は急速加熱型クリストライト系埋没材のクリストクイックII（ジーシー、東京）を使用して行った。得られた鑄型は最初に700℃、2時間ファーンネス中に係留し、ロストワックスを行った。鑄造は吸引加圧鑄造機のKDF Super CASCOM（デンケン、京都）を使用し、減圧下にて行った。

3. 鑄造試料の処理

鑄造した試料は800℃で1時間加熱後急冷し、軟化熱処理とした。さらに、軟化熱処理を施した試料に400℃、10時間の硬化熱処理を行った。試料は各処理段階でエメリーペーパー #600から0.3 μm アルミナ懸濁液までを使用し、鏡面仕上げとした。SEM 観察用試料については、ドラフト内で20% 過硫酸アンモニウム溶液と20% シアン化カリウム溶液の等量混合液で約10秒間エッチング処理を行った¹⁰⁾。

4. SEM 観察

組織観察は走査型電子顕微鏡 SEMEDX Type N（日立製作所、東京）を使用した。測定条件は加速電圧を25kV、倍率を5×10³倍とした。

5. 硬さ測定

硬さ測定はマイクロビッカース硬度計 HMV-2ADW（島津製作所、京都）を使用した。測定条件は荷重200 g、負荷時間15秒とした。1試料につき7ヶ所測定し、最高値と最低値を除き、残り5個のデータの平均値を求めた。

6. X線回折測定

X線回折（XRD）測定はX線回折装置

表1 合金試料の成分と組成 (mass%)

Alloys	Au	Pd	Ag	Cu	Others
A	12	20	56	10	2
B	12	20	46	20	2

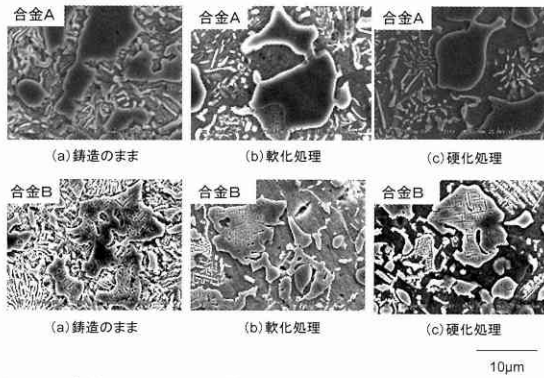


図1 合金A、BのSEM像

RINT2500（リガク、東京）を使用した。測定条件はCuターゲット、管電圧40kV、管電流200mAとし、Niフィルターを使用した。スキャン条件は回折角2θ=30~90°の範囲として、また、スキャン速度を2°/minとして測定した。

7. アノード分極曲線測定

アノード分極曲線測定は、全自動分極測定装置 HZ-1A（北斗電工、東京）を使用した。試験溶液として使用した疑似体液は、塩化ナトリウム9gを蒸留水950mLに溶解し、1% 乳酸水溶液と4% 水酸化ナトリウム水溶液でpH7.4に調整後、全量を1000mLとした。試験溶液の温度を37℃に設定し、参照電極を銀-塩化銀電極、および対極を白金電極とした。測定開始前に、電極反応を単純化するために窒素ガスを導入して液中の溶存酸素を除去し、自然浸漬電位で30分保持した。その後、掃引速度1mV/secで-150mVから+1200mVまでの区間で電流を測定し、これを試料の表面積で割って電流密度とした。

結 果

1. SEMによる組織観察

図1は各合金の鑄造時 (a)、軟化処理時 (b)、硬化処理時 (c) のSEMによる組織写真を示す。図中の大きな塊状の領域はCu-rich α₁相（以下

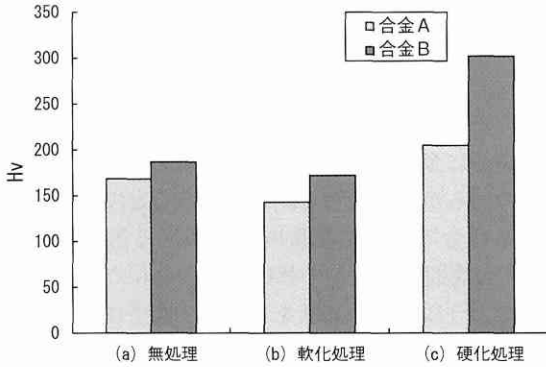


図2 マイクロビッカース硬さ

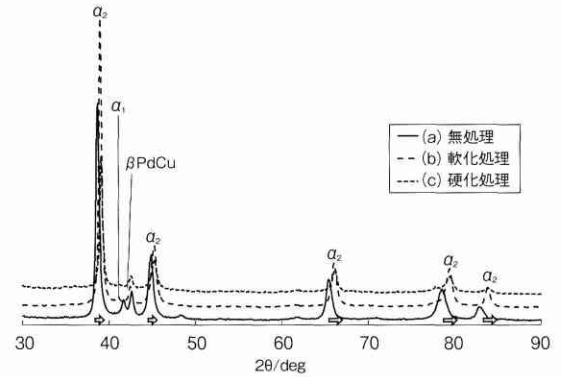


図4 合金AのX線回折パターン

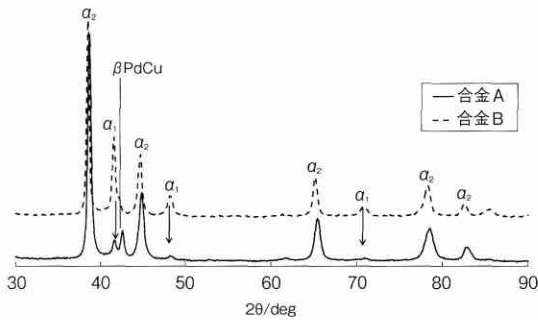


図3 鋳造のままのX線回折パターン

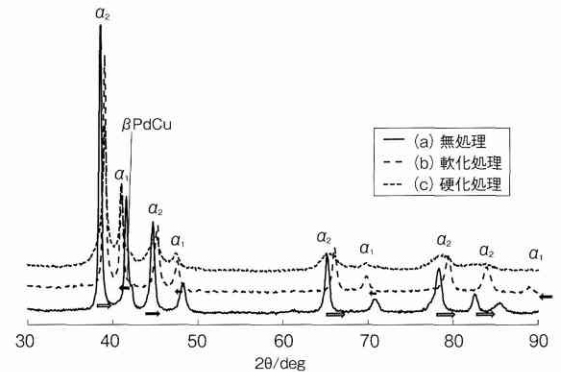


図5 合金BのX線回折パターン

α_1 相と表記)である。いずれの合金も軟化処理を施しても単相にならなかった。軟化処理により塊状の α_1 相の近傍のみ層状構造が消滅する程度であった。合金Bでは塊状の領域中に微細な格子模様がみられた。

2. マイクロビッカース硬さ

図2は各合金の鋳造時(a)、軟化処理時(b)、硬化処理時(c)のマイクロビッカース硬さ(Hv)を示す。いずれの合金も硬さは軟化処理を施すと鋳造時よりも低下するが、硬化処理を施すと、Cu濃度の低い合金Aではあまり硬化しないが、Cuの多い合金Bでは無処理の2倍近い約300と顕著に硬化した。

3. X線回折パターン

図3は鋳造状態での合金AおよびBのXRDの結果を示す。両合金とも α_2 相 α_1 相そして β 相の3相が出現した。合金Aの β 相のピークが合金Bのそれよりも低くなっている。合金Bでは α_2 相が低角側にシフトしていることが分かる。

図4は合金Aの鋳造時(a)、軟化時(b)及び硬化処理時(c)のXRDの結果を示す。 α_2 相は軟化及び硬化処理により鋳造状態より高角側にシフトしている。

図5は合金Bの鋳造時(a)、軟化処理時(b)及び硬化処理時(c)のXRDの結果を示す。 α_2 相は合金Aと同様に軟化処理後に鋳造時よりも高角側にシフトしている。また硬化処理後にはPdCu規則相は低角側にシフトした。さらに α_2 相と α_1 相の低角側のピークは、ともにブロードニングが見られた。

4. アノード分極曲線

図6は各合金の鋳造時のアノード分極曲線を示す。Cu濃度が高い合金BのOCPは、低い合金Aに比較して約30mV 卑な方向にシフトした。またいずれの合金も+400mV付近で急激に電流密度が増加する。

図7は合金Aの鋳造時(a)、軟化処理時(b)

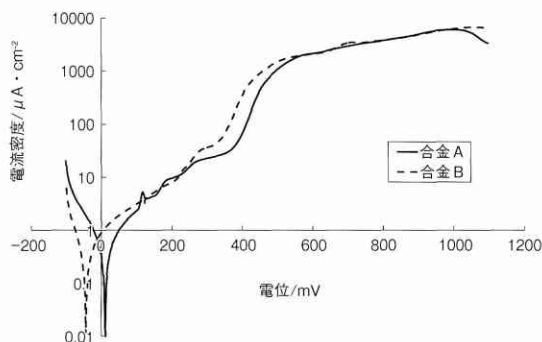


図6 鋳造のままのアノード分極曲線

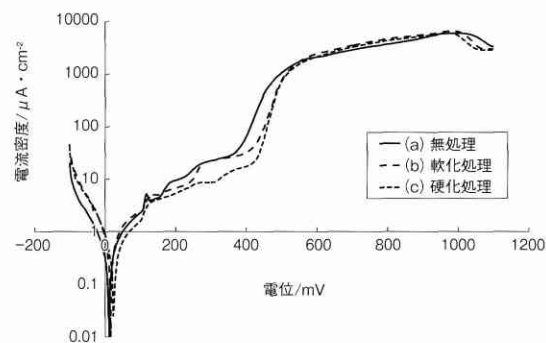


図7 合金Aのアノード分極曲線

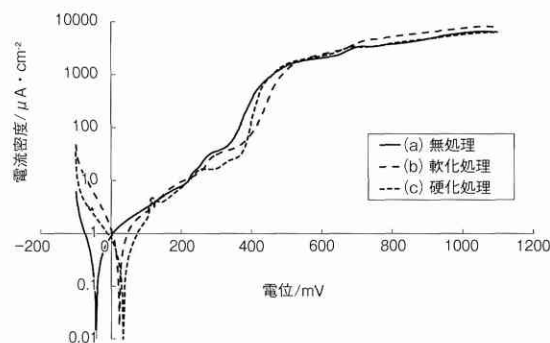


図8 合金Bのアノード分極曲線

及び硬化処理時 (c) のアノード分極曲線を示す。Cu 濃度が低い合金 A では、熱処理を施しても OCP はほとんどシフトしないことが分かる。またいずれの処理時にも図 6 で見られたように +400mV 付近で急激に電流密度が増加する。

図 8 は合金 B の鋳造時 (a)、軟化処理時 (b) 及び硬化処理時 (c) のアノード分極曲線を示す。Cu 濃度が 20% と高い合金 B では、低い場合と異なり、鋳造状態から軟化及び硬化熱処理を施すこ

とにより、OCP は約 40mV ほど貴方向にシフトする。

考 察

一般に金属材料の強度は、転位の移動を、結晶中の何らかの障害物で困難にすることで増加する。本系合金では、結晶粒内に出現する AuCu I 型 PdCu 規則相が転位の移動の障害物になっている。このように強度の高低をもたらす因子は、金属組織中の相の出現や消滅である。合金の構成成分のこのような固溶あるいは集合状態は XRD のデータで知ることが出来る。具体的には、結晶性の試料に X 線を照射し、各々の角度で試料固有の回折線 ($n\lambda = 2d \sin \theta$) を検出することが出来る。これにより、未知の結晶性物質の相状態や相の格子定数の変化など、様々な結晶解析が可能になる。しかしながら硬化に寄与するこれらの粒内生成物は微細であり、XRD では明瞭な回折線は見られず、透過電顕による明視野像と電子線回折パターンで確認することが必要である³⁾。

図 5 (c) の XRD の結果で、回折ピークにブロードニングが出現したがこれは熱処理により粒内にこの規則相が出現し、整合的な歪場が形成された³⁾ことを示している。熱処理により析出硬化現象が生じたことを知ることが出来る⁷⁻¹⁰⁾。なお、この整合ひずみをもたらす粒内生成物は面心立方構造 (FCC) 結晶の (100) 上に優先して出現することが明らかになっている¹⁰⁾。図 1 の合金 B にみられる塊状の α_1 中相の格子模様 (ウィドマンステッテン様) の組織は、この領域が大きく成長した状態と考えられる¹⁰⁾。

一方、固溶体中に異種原子が置換して入り込むとその格子定数の大小に応じて、回折ピークが低角側あるいは高角側にシフトする現象が見られる。

図 4 と図 5 から分かるように、軟化処理によって α_2 相は Cu を固溶したことで高角側にシフトし、一方で、 β 相は軟化処理により Ag を固溶したことにより面間隔が大きくなって低角側にシフトしたと解釈できる。硬化処理を施すと、軟化処理時よりも α_2 相は低角側にシフトして、かつ β 相はピークが低くなる。また α_2 相はブロードニングが見られる。 α_2 相中に Cu 原子の集合体で

ある α_1 相または β 相が形成され低角側にシフトし、析出硬化が起きていると考えられる。一方で β 相中の Cu 原子は α_1 相を形成するために費やされた結果、 β 相のピークが低くなったと考えられる。この XRD のピークシフトの考察は、合金成分の格子定数について、特に Ag が 4.09 \AA 、Cu が 3.61 \AA であることを根拠にしている。図 1 の合金 B でみられた格子模様の組織は、図 5 の FCC の α_1 相と考えられる (100) に優先的に出現した平板状の α_2 相と考えられる³⁾。

次に合金の耐食性の簡便な評価法にアノード分極測定がある。この分極曲線の指標の一つに、Open Circuit Potential (開回路電位、以下 OCP と略す) がある。OCP とはカソード反応とアノード反応(腐食反応)が平衡状態で、電流密度が限りなくゼロに近づく平衡電位であり、腐食の始まりを意味する。つまり OCP がより貴な電位に位置すれば、その物質は腐食の開始が遅く、耐食性が良いということになる。本系合金の場合、図 8 の Cu 濃度の高い合金 B では、合金 A と異なり OCP が 800°C の軟化処理により約 30 mV ほど貴な方向にシフトし、合金 A の場合の OCP とほぼ等しい電位となった。この理由として、図 5 から分かるように、熱処理で α_1 相中に貴金属成分である Pd や Ag が固溶したことによると考えられる¹²⁾。なお、いずれの試料でも $+400 \text{ mV}$ 付近で急激に電流密度が増加しているが、これは試験溶液中で AgCl が生成したことによると考えられる¹³⁾。

ま と め

1. いずれの合金の鑄造組織も 800°C 1 時間の拡散処理で単相にならず、銅濃度が高い場合ウィドマンステッテン様組織がみられた。
2. 銅濃度が高いと、熱処理後の硬さは顕著に増加し、分極曲線は高電位側にシフトした。
3. 本系合金の熱処理による硬さと分極曲線の挙動は、合金成分の固溶と析出現象で説明できた。

文 献

- 1) 川島 功, 神澤康夫, 荒木吉馬, 大野弘機: 歯科用 Ag-Pd-Cu-Au 合金の粒界反応に及ぼす金濃度の影響, 日本金属学会誌 **53**; 14-19

- 1989.
- 2) Kawashima, I., Araki, Y. and Ohno, H.: Effects on the grain interior and grain boundary reactions by Cr addition to low gold content alloys. *J. Mat. Sci.* **30**; 1333-1337 1991.
- 3) Ohta, M., Shiraishi, T., Hisatsune, K. and Yamane, M.: Age-hardening of Dental Ag-Pd-Cu-Au alloys. *J. Dent. Res.* **59**; 1966-1971 1980.
- 4) 田中志津子: 金銀パラジウム合金の時効硬化特性に対する Au 濃度の影響 (第一報). 歯科理工雑誌 **56**; 263-270 1980.
- 5) 田中志津子: 金銀パラジウム合金の時効硬化特性に対する Au 濃度の影響 (第二報). 歯科理工雑誌 **56**; 271-276 1980.
- 6) 川島 功, 荒木吉馬, 大野弘機: 0.01 mass%Al 添加による Ag-Pd-Cu 合金の粒界反応抑制効果. 歯科材料・器械 **12**; 399-405 1993.
- 7) Kawashima, I., Araki, Y. and Ohno, H.: Retardation of grain boundary reactions in Ag-Cu alloys by additions of Tin. *Materials Transactions. JIM*; 438-442 1993.
- 8) Kawashima, I., Araki, Y. and Ohno, H.: Effects of pre-aging and cold working on grain interior and grain boundary reactions of Ag-Pd-Cu alloys. *J. Mat. Sci.* **28**; 3496-3500 1993.
- 9) Kawashima, I., Araki, Y. and Ohno, H.: Effects of tin addition on the ordering process of PdCu ordered alloys. *J. Mat. Sci.* **28**; 3957-3961 1993.
- 10) Ohta, M., Hisatsune, K. and Yamane, M.: Agehardening of Ag-Pd-Cu dental alloy. *J. Less-Common Met.* **65**; 11-21 1979.
- 11) 加藤謙一, 石田喜紀, 岡田英俊: 金銀パラジウム合金製クラスプの口腔内における変色と金属組織との関連. 奥羽大歯学誌 **38**; 77-88 2011.
- 12) Kawashima, I., Araki, Y. and Ohno, H.: Retardation of grain boundary reactions in Ag-Pd-Cu alloys by additions of small amounts of other elements. *J. Mat. Sci.* **26**; 1113-1118 1991.
- 13) Kawashima, I., Ohno, H. and Sarkar N. K.: Effect of Pd or Au addition on age-hardening in AgMn-based alloys. *Dental Materials.* **16**; 75-79 2000.

著者への連絡先: 川島 功, (〒963-8611) 郡山市富田町字三角堂31-1 奥羽大学歯学部生体材料学講座

Reprint request: Isao KAWASHIMA, Department of Biomaterials Science, Ohu University School of Dentistry

31-1 Misumido, Tomita, Koriyama, 963-8611 Japan